



DECLARATION

I, Shinji MATSUMOTO, the translator of the attached document, do hereby certify that to the best of my knowledge and belief the attached document is a true complete English translation of Japanese Patent Application No. 2000-133980.

Signed, this 26th day of March, 2003

Shinji MATSUMOTO

Ricoh Technology Research Inc.

3-2-3, Shinyokohama, Kohoku-ku,

Yokohama-shi, 222-8530 Japan

Japanese Patent Application No. 2000-133980

【Name of Document】 Patent Application

【Application's Docketing Number】 9906360

【Addressee】 Commissioner of the Patent Office

【Filing Date】 May 2, 2000

【International Patent Classification】 G03G 9/08

【Title of the Invention】 MULTI-COLOR IMAGE FORMING METHOD AND  
TONERS FOR THE METHOD

【Number of Claims】 7

【Inventor】

    【Address】 RICOH COMPANY LIMITED

            1-3-6, Nakamagome, Ohta-ku, Tokyo

    【Name】 Tomio KONDOU

【Inventor】

    【Address】 RICOH COMPANY LIMITED

            1-3-6, Nakamagome, Ohta-ku, Tokyo

    【Name】 Shinichi KURAMOTO

【Inventor】

    【Address】 RICOH COMPANY LIMITED

            1-3-6, Nakamagome, Ohta-ku, Tokyo

    【Name】 Hideki SUGIURA

【Applicant】

    【Identification Number】 000006747

    【Name】 RICOH COMPANY LIMITED

    【Representative】 Masamitsu SAKURAI

【Agent】

    【Identification Number】 100105681

【Name】 Hidehiko TAKEI

【Indication of Application Fee】

【Payment terms】 Advance payment

【Number of Depositing Account】 039653

【Amount of Payment】 ¥ 21,000

【List of the Document attached】

【Name of Document】 Specification 1

【Name of Document】 Drawing 1

【Name of Document】 Abstract 1

【General Power of Attorney No. 】 9808993

【Proof】 Needed

【Name of Document】 Specification

【Title of the Invention】 MULTI-COLOR IMAGE FORMING METHOD AND  
TONERS FOR THE METHOD

【Claims】

【Claim 1】 A multi-color image forming method using a non-contact heat fixing method, characterized in that a first color toner layer of multi-color toner layers formed on an image bearing member and being just before fixed is a yellow color toner layer; each toner to be used comprises a binder resin and a pigment; a yellow color toner comprises a benzimidazolone pigment; a cyan color toner comprises  $\beta$  copper phthalocyanine; a magenta color toner comprises Naphthol Carmine F6B or a combination of Naphthol Carmine F6B and Naphthol Carmine FBB.

【Claim 2】 The multi-color image forming method of Claim 1 characterized in that when a thin toner layer of 8 g/m<sup>2</sup> is formed of each toner, the thin toner layer has a haze factor not greater than 20%.

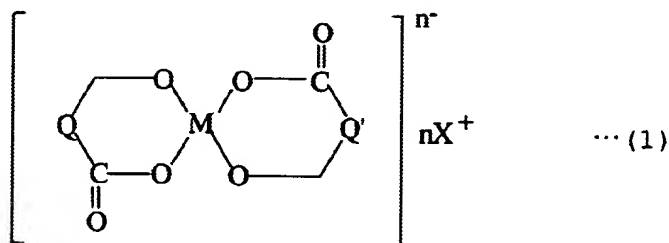
【Claim 3】 The multi-color image forming method of Claim 1 characterized in that each toner has a melt viscosity not greater than 120 mpas · sec at 140 °C.

【Claim 4】 The multi-color image forming method of Claim 1 characterized in that the binder resin of each toner comprises a polyol resin having a polyoxyalkylene moiety in a main chain thereof, wherein the polyol resin is synthesized by reacting at least a) an epoxy resin, b) a dihydric phenol, and c) either an

adduct of a dihydric phenol with an alkylene oxide or a glycidyl ether of an adduct of a dihydric phenol with an alkylene oxide.

【Claim 5】 The multi-color image forming method of Claim 1 characterized in that each toner comprises an aromatic hydroxycarboxylic acid metal salt having the following formula (1):

【Compound 1】



(wherein Q and Q' represent an aromatic oxycarboxylic acid group which is optionally substituted by an alkyl group and/or an aralkyl group; X represents a counter ion; and M represents a metal element.)

【Claim 6】 The multi-color image forming method of Claim 5, characterized in that the metal element is zinc.

【Claim 7】 A toner for any use in the multi-color image forming methods according to any one of Claims 1 to 6, characterized by being used for the above-mentioned multi-color image forming methods.

【Detailed Description of the Invention】

【0001】

【Field of the Invention】

The present invention relates to an electrophotographic multi-color image forming method, wherein yellow, magenta and cyan toners are fixed by a non-contact heat fixing method using an oven and the like, and to toners which are used for the method.

【0002】

【Background Art】

As color toners which are used for the above-mentioned multi-color image forming method, Japanese Laid-Open Patent Publication No. 9-171268 discloses color toner combinations characterized in that a cyan toner includes  $\beta$  phthalocyanine, a magenta toner includes Rhodamine 6G xanthenesilicomolybdate, a yellow toner includes a benzidine type pigment, and a black toner includes carbon black. In addition, Japanese Laid-Open Patent Publication No. 9-171269 discloses color toner combinations in which a cyan toner includes  $\beta$  phthalocyanine, a magenta toner includes monoazo Lithol Rubine, a yellow toner includes a benzidine type pigment, and a black toner includes carbon black. Further, Japanese Laid-Open Patent Publications Nos. 2-66562 and 3-107869 disclose to use quinacridone type pigments as a colorant for a magenta toner.

【0003】

However, the combinations in which a cyan toner includes  $\beta$  phthalocyanine, a magenta toner includes Rhodamine 6G xanthenesilicomolybdate, a yellow toner includes a benzidine type pigment and a black toner includes carbon black, and the

combinations in which a cyan toner includes  $\beta$  phthalocyanine, a magenta toner includes monoazo Lithol Rubine, a yellow toner includes a benzidine type pigment and a black toner includes carbon black have good red color reproducibility, but do not necessarily have good bluish violet color reproducibility. In addition, a magenta toner using a quinacridone type pigment has an excellent bluish violet color reproducibility, but does not necessarily have a good red color reproducibility. Further, a benzidine type yellow pigment, Pigment Yellow 17, is typically used for yellow toners because of having good tint and transparency. However, the light resistance, in particular to sunlight, of the pigment is not necessarily good and green color images are easily changed to bluish green when the green color images are exposed to light for a long period.

【0004】

As mentioned above, it is difficult to form well-balanced color toner images having good color reproducibility when forming images using conventional color toners. In particular, it is difficult to reproduce well-balanced red and blue color images. These problems are prominent in the non-contact type heat fixing method using an oven and the like rather than a heat roller fixing method. In addition, the color change due to light is also a problem.

【0005】

【Problem to be solved by the Invention】

The present invention is made in consideration of the above-mentioned conventional technologies and an object of the present invention is to provide a multi-color image forming method and a toner therefor, by which images having good color reproducibility and a wide range of color reproduction can be formed, and particularly well-balanced red and blue images can be reproduced even in an image forming method using a non-contact fixing method. In addition, another object of the present invention is to provide a multi-color image forming method and toners therefor, by which images having good stability can be formed, and particularly images which do not change even when exposed to light can be formed.

【0006】

【Means for solving the problem】

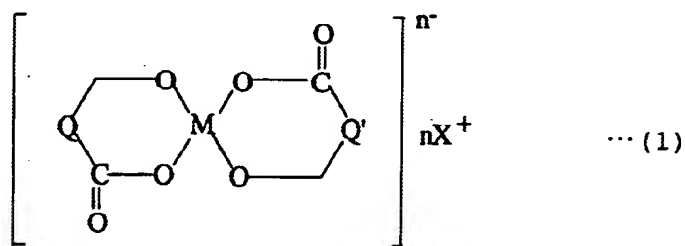
According to the present invention, (1) a multi-color image forming method using a non-contact heat fixing method, characterized in that a first color toner layer of multi-color toner layers formed on an image bearing member and being just before fixed is a yellow color toner layer; each toner to be used comprises a binder resin and a pigment; a yellow color toner comprises a benzimidazolone pigment; a cyan color toner comprises  $\beta$  copper phthalocyanine; a magenta color toner image comprises Naphthol Carmine F6B or a combination of Naphthol Carmine F6B and Naphthol Carmine FBB, (2) the multi-color image forming method mentioned above in item (1), characterized in that when a thin



toner layer of 8 g/m<sup>2</sup> is formed of each toner, the thin toner layer has a haze factor not greater than 20%, (3) the multi-color image forming method mentioned above in item (1), characterized in that each toner has a melt viscosity not greater than 120 mpas · sec at 140 °C, (4) the multi-color image forming method mentioned above in item (1), characterized in that the binder resin of each toner comprises a polyol resin having a polyoxyalkylene moiety in a main chain thereof, wherein the polyol resin synthesized by reacting at least a) an epoxy resin, b) a dihydric phenol, and c) either an adduct of a dihydric phenol with an alkylene oxide or a glycidyl ether of an adduct of a dihydric phenol with an alkylene oxide, (5) the multi-color image forming method mentioned above in item (1), characterized in that each toner comprises an aromatic hydroxycarboxylic acid metal salt having the following formula (1):

【0007】

【Compound 2】



(wherein Q and Q' represent an aromatic oxycarboxylic acid group which is optionally substituted by an alkyl group and/or an aralkyl group; X represents a counter ion; and M represents a metal

element.), and (6) the multi-color image forming method mentioned above in item (5), characterized in that the metal element is zinc are provided.

**[0008]**

In addition, according to the present invention, a toner for any use in the multi-color image forming methods according to any one of the above-mentioned items (1) to (6), characterized by being used for the above-mentioned multi-color image forming methods is provided.

**[0009]**

The present invention is explained below in detail.

In a roller fixing method, when color toners include at least a binder resin and a pigment, and the yellow color toner includes a benzimidazolone, the cyan color toner includes  $\beta$  phthalocyanine, and the magenta color toner includes at least one of Naphthol Carmine F6B and a combination of Naphthol Carmine F6B and Naphthol Carmine FBB, good color reproducibility, particularly well-balanced red and blue reproducibility can be obtained, and the resultant images have good stability and do not change even when exposed to light. However, according to the present invention, it is formed that in a non-contact heat fixing method, the combination of the color toners can produce better color images than conventional color toners, but the color images are inferior to the color images fixed by a roller fixing method. As a result of the present inventors' investigation, it is found that if a

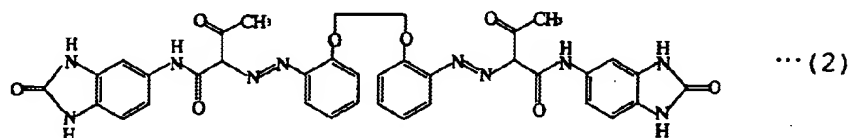
yellow toner image is located as the first layer of color toner layers formed on an image bearing member and being just before fixed thereon, the resultant images are as good as the color toner images fixed by a roller fixing method.

【0010】

Specific examples of the benzimidazolone pigments for use in the yellow toner of the present invention include the compound having the following formula (2):

【0011】

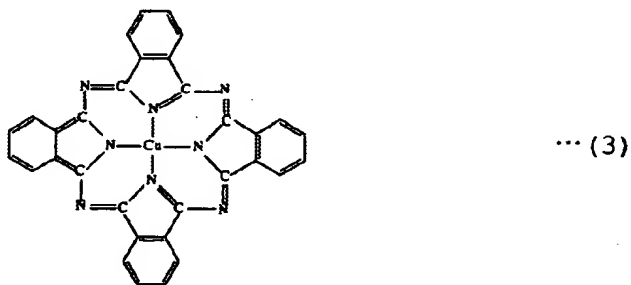
【Compound 3】



$\beta$  copper phthalocyanine has the following formula (3):

【0012】

【Compound 4】

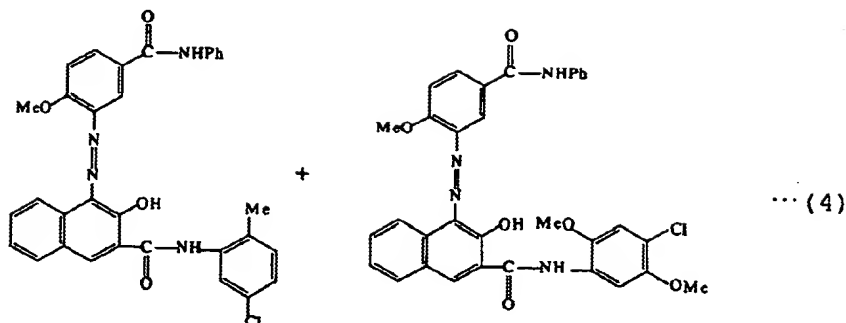


Naphthol Carmine F6B and Naphthol Carmine FBB have the following formula (4) (mixture) and formula (5), respectively:

【0013】

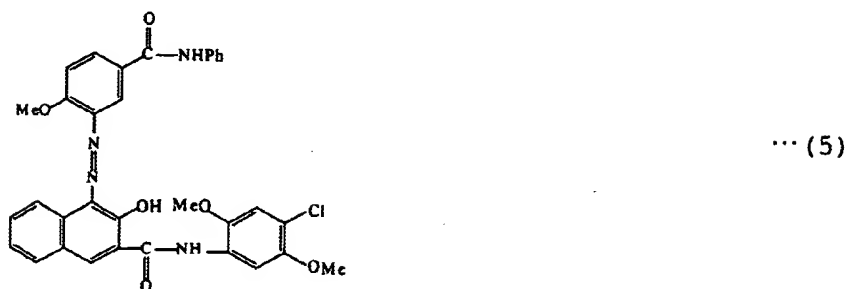
4

【Compound 5】



【0014】

【Compound 6】



At this point, the mixing ratio of Naphthol Carmine F6B to Naphthol Carmine FBB is preferably from 100/0 to 40/60. When the percentage of Naphthol Carmine FBB becomes large, the bluish violet color deteriorates.

It is preferable to use a carbon black as the pigment of the black toner.

【0015】

The thus prepared color toners preferably have a relatively low haze factor when the toners are processed so as to be a thin layer having a smooth surface to enhance color reproducibility.

In the combination of the toners of the present invention, when each toner is processed so as to be a thin layer having a weight of 8 g/m<sup>2</sup>, the toner layer preferably has a haze factor not greater than 20 %, and more preferably not greater than 15 %. At this point, the thin toner layer is formed by coating a liquid, which is prepared by dissolving the toner with tetrahydrofuran, on a polyester film, and then drying the coated liquid. Haze factor can be measured by a direct-reading type Haze Computer manufactured by Suga Test Instruments Co., Ltd.

In order to decrease haze factor, it is preferable to prepare a toner using a so-called master batch in which a pigment is dispersed in a binder resin at a high concentration. In order to prepare a master batch of a toner, flashing methods in which an aqueous cake including a pigment is mixed with a resin in a flasher, or kneading methods in which a pigment is kneaded with a resin using a two-roll or three-roll mill can be preferably used.

[0016]

In order to enhance color reproducibility, it is important that each of the color toners melts and uniformly mixes with each other when fixed. This mixing largely depends on the melt viscosity of the toners. The melt viscosity of each of the toner combination of the present invention is preferably not greater than 120 mPas·sec at 140°C. In the present invention, the melt viscosity is measured by a constant temperature method using a flow tester (CFT-500 manufactured by Shimazu Corp.) under

conditions that the diameter of the hole of the dice used is 1 mm, and the pressure is 20 Kg/cm<sup>2</sup>.

**[0017]**

In the color toners of the present invention, known methods and materials can be used as the manufacturing method and the material other than the pigments.

As the binder resins, styrene polymers and substituted styrene polymers such as polystyrene, poly-p-chlorostyrene, polyvinyltoluene and the like; styrene copolymers such as styrene-vinyltoluene copolymers, styrene-vinylnaphthalene copolymers, styrene-methyl acrylate copolymers, styrene-ethyl acrylate copolymers, styrene-butyl acrylate copolymers, styrene-octyl acrylate copolymers, styrene-methyl methacrylate copolymers, styrene-ethyl methacrylate copolymers, styrene-butyl methacrylate copolymers, styrene-methyl  $\alpha$ -chloromethacrylate copolymers, styrene-acrylonitrile copolymers, styrene-vinylmethylketone copolymers, styrene-butadiene copolymers, styrene-isoprene copolymers, styrene-acrylonitrile-indene copolymers, styrene-maleic acid copolymers, styrene-maleic acid ester copolymers and the like; and other resins such as polymethyl methacrylate, polybutyl methacrylate, polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, polyethylene, polypropylene, polyesters, epoxy resins, epoxy polyol resins, polyurethane resins, polyamide resins, polyvinyl butyral resins, acrylic resins, rosin, modified rosin, terpene resins, aliphatic

or alicyclic hydrocarbon resins, aromatic petroleum resins and the like can be used alone or in combination.

**[0018]**

In order to enhance color reproducibility, it is preferable to use as a binder resin a polyol resin which includes a polyoxyalkylene chain as a main chain and which is prepared by reacting at least a) an epoxy resin, b) a dihydric phenol compound and c) an adduct of a dihydric phenol compound with an alkylene oxide or its glycidyl ether compound. Specific examples of such epoxy resins include epoxy resins which are prepared by reacting a bisphenol compound such as bisphenol A and bisphenol F with epichlorohydrin. Specific examples of the dihydric phenol compound include bisphenol A, bisphenol F and the like. Specific examples of the adducts of a dihydric phenol compound with an alkylene oxide or their glycidyl ether compounds include reaction products of ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or a mixture thereof with a bisphenol compound such as bisphenol A or bisphenol F. The reaction products may be further reacted with epichlorohydrin or  $\beta$ -methylepichlorohydrin to prepare glycidyl ether compounds thereof. In addition, a monohydric phenol compound such as phenol, cresol, isopropyl phenol, aminophenol, octyl phenol, nonyl phenol, dodecyl phenol, p-cumyl phenol and the like may be reacted therewith.

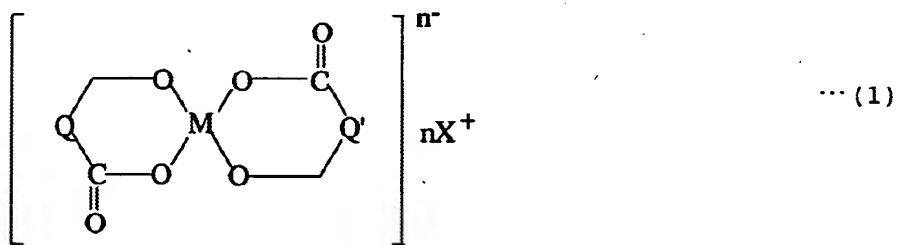
**[0019]**

The toners of the present invention may include a charge

controlling agent, if desired. As charge controlling agent, known charge controlling agents such as Nigrosine dyes, triphenylmethane dyes, metal complex dyes including chromium, chelate compounds of molybdic acid, Rhodamine dyes, alkoxyamines, quaternary ammonium salts (including fluorine-modified quaternary ammonium salts), alkylamides, phosphor and compounds including phosphor, tungsten and compounds including tungsten, activators including fluorine, and the like can be used. However, aromatic hydroxycarboxylic metal acids having the below-mentioned formula (1) are preferable. Further, an aromatic hydroxycarboxylic zinc acid is most preferable in view of color tone and charge properties.

[0020]

[Compound 7]



(wherein Q and Q' represent an aromatic oxycarboxylic acid group which is optionally substituted with an alkyl and/or an aralkyl group; X represents a counter ion; and M represents a metal element.)

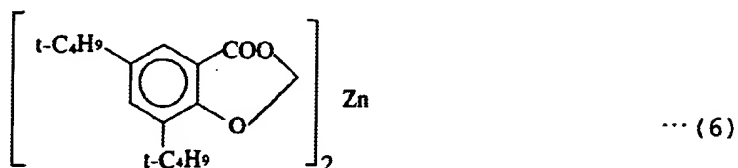
Specific examples of the metal salts of aromatic



hydroxycarboxylic metal acids include the compounds having the following formula (6) or (7).

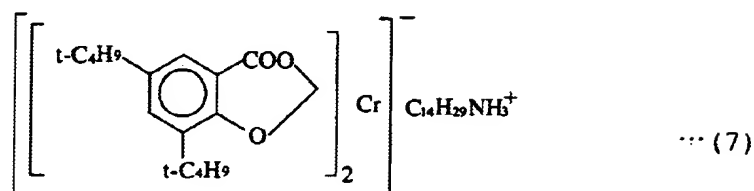
【0021】

【Compound 8】



【0022】

【Compound 9】



In the present invention, the content of the charge controlling agent in the toner is determined depending on species of the binder resin used, whether or not other additives are added thereto, and the method used for manufacturing the toner and is not limited to a value. Preferably, the content is from 0.1 to 10 parts by weight, and more preferably from 2 to 5 parts by weight, per 100 parts by weight of the binder resin. When the content of the charge controlling agent is less than 0.1 parts, the resultant toner has insufficient negative charge quantity and therefore the toner is not practical. When the content is greater than 10 parts, the resultant toner has too large charge quantity,

resulting in decrease of fluidity of the toner and image density of the resultant toner images. The charge controlling agents recited in Claim 1 can be used in combination with plural charge controlling agents, if desired.

【0023】

The toners of the present invention may include other additives. Specific examples of such additives include colloidal silica, hydrophobic silica, metal salts of fatty acids such as zinc stearate, aluminum stearate and the like; metal oxides such as titanium oxide, aluminum oxide, tin oxide, antimony oxide and the like; fluorine containing polymers and the like. Among these additives, hydrophobic silica, hydrophobic titania and hydrophobic alumina are preferable. Specific examples of the hydrophobic silica include HDK H 2000, HDK H 2000/4, HDK H 2050EP, and HVK21 (, which are manufactured by Clariant Japan K.K.); and R972, R974, RX200, RY200, R202, R805, and R812 (which are manufactured by Nippon Aerosil Co.). Specific examples of the titania include P-25 (which is manufactured by Nippon Aerosil Co.); STT-30 and STT-65C-S (, which are manufactured by Titan Kogyo K.K.); TAF-140 (, which is manufactured by Fuji Titanium Industry Co., Ltd.); and MT-150W, MT-500B, and MT-600B (, which are manufactured by Tayca Corp.) Specific examples of the titanium oxides, which are subjected to a hydrophobic treatment, include T-805 (, which is manufactured by Nippon Aerosil Co.); STT-30A and STT-65S-S (, which are manufactured by Titan Kogyo K.K.);

TAF-500T and TAF-1500T (, which are manufactured by Fuji Titanium Industry Co., Ltd.); MT-100S and MT-100T (, which are manufactured by Tayca Corp.); and IT-S (, which is manufactured by Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.) Hydrophobic silica, titania and alumina can also be prepared by treating hydrophilic particles with a silane coupling agent such as methyltrimethoxy silane, methyltriethoxy silane, octyltrimethoxy silane and the like, or a silicone oil.

**[0024]**

In the present invention, a one-component developing method, in which a toner serving as a one-component developer is used for developing electrostatic latent images can be used or a two-component developing method, in which a developer consisting of a toner and a carrier is used for developing electrostatic latent images, can also be used.

Carriers for use in two-component developers include known carrier materials such as iron powders, ferrite powder, glass beads and the like. These carriers may be coated with a resin. In this case, polyfluorocarbons, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, phenolic resins, polyvinyl acetal resins, silicone resins and the like can be used. The toner is generally mixed with a carrier at a mixing ratio of from 0.5 to 6.0 parts by weight per 100 parts of the carrier.

**[0025]**

**[Examples]**

The present invention is further explained in accordance with

the following examples. The present invention is not limited thereto. In the following examples, the numbers are on a weight basis.

**[0026]**

[Toner manufacturing example 1]

(Black toner)

The following components were mixed with a flasher.

Water	1200
Phthalocyanine green aqueous cake (solid content of 30 %)	200
Carbon black (MA60 from Mitsubishi Chemical Corp.)	540

1200 parts of a polyester resin (acid value; 3 mgKOH/g, hydroxy value; 25 mgKOH/g, number average molecular weight Mn; 45000, ratio Mw/Mn; 4.0, glass transition temperature Tg; 60 °C) were added to the mixture, and the mixture was kneaded at 150 °C for 30 minutes. After kneading, 1000 parts of xylene were added to the mixture, and the mixture was further kneaded for 1 hour. Water and xylene were then removed therefrom, and the mixture was cooled by rolling and pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**[0027]**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

The polyester resin mentioned above	100
-------------------------------------	-----

(acid value; 3 mgKOH/g, hydroxy value; 25 mgKOH/g,

Mn; 45000, Mw/Mn; 4.0, Tg; 60 °C)

Master batch pigment prepared above 5

Compound having formula (6) 4

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a toner having a volume average particle diameter of 7.5  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (H2000, manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a black toner 1. The haze factor of a thin layer of black toner 1 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 16 %, and the melt viscosity of the toner was 96 mPas · sec at 140 °C.

**[0028]**

(Yellow toner)

The following components were mixed with a flasher.

Water 600

Aqueous cake of pigment having formula (2) 1200

(solid content of 50 %)

1200 parts of the polyester resin for use in black toner 1 were added to the mixture, and the mixture was kneaded at 150 °C for 30 minutes. After kneading, 1000 parts of xylene were added to the mixture, and the mixture was further kneaded for 1 hour. Water and xylene were then removed therefrom, and the mixture was cooled by rolling and pulverized with a pulverizer. In addition,

the mixture was passed through a three-roll mill twice. Thus, a master batch pigment was prepared.

**【0029】**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

The polyester resin	100
(acid value; 3 mgKOH/g, hydroxy value; 25 mgKOH/g, Mn; 45000, Mw/Mn; 4.0, Tg; 60 °C)	
Master batch pigment prepared above	5
Compound having formula (6)	4

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a yellow toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (H2000, manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a yellow toner 1. The haze factor of a thin layer of yellow toner 1 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 17 %, and the melt viscosity of the toner was 98 mPas · sec at 140 °C.

**【0030】**

(Magenta toner)

The following components were mixed with a flasher.

Water	600
Aqueous cake of pigment having formula (4)	1200
(solid content of 50 %)	

1200 parts of the polyester resin (acid value; 3 mgKOH/g, hydroxy value; 25 mgKOH/g, Mn; 45000, Mw/Mn; 4.0, Tg; 60 °C) were added to the mixture, and the mixture was kneaded at 150 °C for 30 minutes. After kneading, 1000 parts of xylene were added to the kneaded mixture, and the mixture was further kneaded for 1 hour. Water and xylene were then removed therefrom, and the mixture was cooled by rolling and pulverized with a pulverizer. In addition, the mixture was passed through a three-roll mill twice. Thus, a master batch pigment was prepared.

**【0031】**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

The polyester resin	100
(acid value; 3 mgKOH/g, hydroxy value; 25 mgKOH/g, Mn; 45000, Mw/Mn; 4.0, Tg; 60 °C)	
Master batch pigment prepared above	5
Compound having formula (6)	4

**【0032】**

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a magenta toner having a volume average particle diameter of 10 µm was prepared. In addition, a hydrophobic silica (H2000, manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a magenta toner 1. The haze factor of a thin layer of magenta toner 1 having a weight

of 8 g/m<sup>2</sup> was 18 %, and the melt viscosity of the toner was 17 mPas · sec at 140 °C.

**【0033】**

(Cyan toner)

The following components were mixed with a flasher.

Water	600
Aqueous cake of pigment having formula (3) (solid content of 50 %)	1200

1200 parts of the polyester resin (acid value; 3 mgKOH/g, hydroxy value; 25 mgKOH/g, Mn; 45000, Mw/Mn; 4.0, Tg; 60 °C) were added to the mixture, and the mixture was kneaded at 150 °C for 30 minutes. After kneading, 1000 parts of xylene were added to the kneaded mixture, and the mixture was further kneaded for 1 hour. Water and xylene were then removed therefrom, and the mixture was cooled by rolling and pulverized with a pulverizer. In addition, the mixture was passed through a three-roll mill twice. Thus, a master batch pigment was prepared.

**【0034】**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

The polyester resin (acid value; 3 mgKOH/g, hydroxy value; 25 mgKOH/g, Mn; 45000, Mw/Mn; 4.0, Tg; 60 °C)	100
Master batch pigment prepared above	3
Compound having formula (6)	4



The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a cyan toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (tradenamed as H2000 and manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a cyan toner 1. The haze factor of a thin layer of cyan toner 1 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 15 %, and the melt viscosity of the toner was 34 mPas $\cdot$ sec at 140  $^{\circ}\text{C}$ .

**[0035]**

[Toner manufacturing example 2]

(Black toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded 5 times with a three-roll mill.

Carbon black	800
(MA60 from Mitsubishi Chemical Corp.)	
Polyol resin	1200
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 $^{\circ}\text{C}$ )	

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**[0036]**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 $^{\circ}\text{C}$ )	

Master batch pigment prepared above	6
Compound having formula (7)	3

**【0037】**

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a black toner having a volume average particle diameter of 7.5  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (H2000, manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a black toner 2. The haze factor of a thin layer of black toner 2 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 14 %, and the melt viscosity of the toner was 88 mPas · sec at 140 °C.

**【0038】**

(Yellow toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded 5 times with a three-roll mill.

Pigment having formula (2)	800
Polyol resin	1200
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**【0039】**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
--------------	-----

(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)

Master batch pigment prepared above 6

Compound having formula (7) 3

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a yellow toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (H2000, manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a yellow toner 2. The haze factor of a thin layer of yellow toner 2 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 15 %, and the melt viscosity of the toner was 91 mPas · sec at 140 °C.

#### [0040]

(Magenta toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded 5 times with a three-roll mill.

Pigment having formula (4) 400

Pigment having formula (5) 400

Polyol resin 1200

(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

#### [0041]

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	
Master batch pigment prepared above	6
Compound having formula (7)	3
(Charge controlling agent)	

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a magenta toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (H2000, manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a magenta toner 2. The haze factor of a thin layer of magenta toner 2 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 14 %, and the melt viscosity of the toner was 86 mPas · sec at 140 °C.

#### 【0042】

(Cyan toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded 5 times with a three-roll mill.

Pigment having formula (3)	800
Polyol resin	1200
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

#### 【0043】

The following components were mixed, and then melted and

kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	
Master batch pigment prepared above	5
Compound having formula (7)	4

**【0044】**

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a cyan toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (H2000, manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a cyan toner 2. The haze factor of a thin layer of cyan toner 2 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 12 %, and the melt viscosity of the toner was 87 mPas · sec at 140 °C.

**【0045】**

[Toner manufacturing example 3]

(Black toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded 5 times with a three-roll mill.

Carbon black	800
(MA60 from Mitsubishi Chemical Corp.)	
Polyol resin	1200
(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, Tg; 63 °C)	

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with

a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**[0046]**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, Tg; 63 °C)	
Master batch pigment prepared above	6
Compound having formula (7)	3

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a black toner having a volume average particle diameter of 7.5  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (tradenamed as H2000 and manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a black toner 3. The haze factor of a thin layer of black toner 2 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 19 %, and the melt viscosity of the toner was 125 mPas · sec at 140 °C.

**[0047]**

(Yellow toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded 5 times with a three-roll mill.

Pigment having formula (2)	800
Polyol resin	1200
(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, Tg; 63 °C)	

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with

a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**[0048]**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, Tg; 63 °C)	
Master batch pigment prepared above	6
Compound having formula (7)	3

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a yellow toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (tradenamed as H2000 and manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a yellow toner 3. The haze factor of a thin layer of yellow toner 3 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 19 %, and the melt viscosity of the toner was 121 mPas · sec at 140 °C.

**[0049]**

(Magenta toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded 5 times with a three-roll mill.

Pigment having formula (4)	400
Pigment having formula (5)	400
Polyol resin	1200
(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, Tg; 63 °C)	

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

【0050】

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, Tg; 63 °C)	
Master batch pigment prepared above	6
Compound having formula (7)	3

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a magenta toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (tradenamed as H2000 and manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a magenta toner 3. The haze factor of a thin layer of magenta toner 3 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 18 %, and the melt viscosity of the toner was 123 mPas·sec at 140 °C.

【0051】

(Cyan toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded 5 times with a three-roll mill.

Pigment having formula (3)	800
Polyol resin	1200
(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, Tg; 63 °C)	



The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**[0052]**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, Tg; 63 °C)	
Master batch pigment prepared above	5
Compound having formula (7)	4

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, cyan toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (H2000, manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a cyan toner 3. The haze factor of a thin layer of cyan toner 3 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 16 %, and the melt viscosity of the toner was 122 mPas · sec at 140 °C.

**[0053]**

[Toner manufacturing example 4]

(Black toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded with a three-roll mill such that the mixture was passed through the three-roll mill twice.

Carbon black	800
--------------	-----

(MA60 from Mitsubishi Chemical Corp.)

Polyol resin	1200
--------------	------

(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**【0054】**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
--------------	-----

(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)

Master batch pigment prepared above	6
-------------------------------------	---

Compound having formula (7)	3
-----------------------------	---

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a black toner having a volume average particle diameter of 7.5  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (tradenamed as H2000 and manufactured by Clariant Japan.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a black toner 4. The haze factor of a thin layer of black toner 4 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 21 %, and the melt viscosity of the toner was 88 mPas · sec at 140 °C

**【0055】**

(Yellow toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded with a three-roll mill such that the mixture was passed through

the three-roll mill twice.

Pigment having formula (2)	800
Polyol resin	1200
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**[0056]**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	
Master batch pigment prepared above	6
Compound having formula (7)	3

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a yellow toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (tradenamed as H2000 and manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a yellow toner 4. The haze factor of a thin layer of yellow toner 4 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 23 %, and the melt viscosity of the toner was 91 mPas · sec at 140 °C.

**[0057]**

(Magenta toner)

The following components were mixed with a mixer, and then

kneaded with a three-roll mill such that the mixture was passed through the three-roll mill twice.

Pigment having formula (4)	600
Pigment having formula (5)	200
Polyol resin	1200
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**[0058]**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	
Master batch pigment prepared above	6
Compound having formula (7)	3

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a magenta toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (H2000, manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a magenta toner 4. The haze factor of a thin layer of magenta toner 4 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 22 %, and the melt viscosity of the toner was 89 mPas · sec at 140 °C.

**[0059]**

(Cyan toner)

The following components were mixed with a mixer, and then kneaded with a three-roll mill such that the mixture was passed through the three-roll mill twice.

Pigment having formula (3)	800
Polyol resin	1200
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	

The mixture was cooled by rolling, and then pulverized with a pulverizer. Thus, a master batch pigment was prepared.

**[0060]**

The following components were mixed, and then melted and kneaded with a two-roll mill.

Polyol resin	100
(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, Tg; 60 °C)	
Master batch pigment prepared above	5
Compound having formula (7)	4

The kneaded mixture was cooled by rolling, and then pulverized and classified. Thus, a cyan toner having a volume average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  was prepared. In addition, a hydrophobic silica (tradenamed as H2000 and manufactured by Clariant Japan K.K.) was added thereto in an amount of 0.5 % by weight, and then the mixture was mixed with a mixer to prepare a cyan toner 4. The haze factor of a thin layer of cyan toner 4 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 19 %, and the melt viscosity of the toner was 87 mPas · sec at 140 °C.

【0061】

[Toner manufacturing example 5]

The procedure for preparation of the yellow toner in Manufacturing example 1 was repeated except that the yellow pigment was replaced with 1200 parts of an aqueous cake of Pigment Yellow 17 (solid content of 50 %). Thus a yellow toner 5 was prepared. The haze factor of a thin layer of the yellow toner 5 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 13 %, and the melt viscosity of the toner was 96 mpas · sec at 140 °C. In addition, the procedure for preparation of the magenta toner in Manufacturing example 1 was repeated except that the magenta pigment was replaced with 1200 parts of an aqueous cake of Pigment Red 57 (solid content of 50 %). Thus a magenta toner 5 was prepared. The haze factor of a thin layer of the magenta toner 5 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 16 %, and the melt viscosity of the toner was 96 mpas · sec at 140 °C.

【0062】

[Toner manufacturing example 6]

The procedure for preparation of the yellow toner in Toner manufacturing example 2 was repeated except that the yellow pigment was replaced with 600 parts of an aqueous cake Pigment Yellow 17. Thus a yellow toner 6 was prepared. The haze factor of a thin layer of the yellow toner 6 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 12 %, and the melt viscosity of the toner was 84 mpas · sec at 140 °C. In addition, the procedure for preparation of the

magenta toner in Toner manufacturing example 2 was repeated except that the magenta pigment was replaced with 600 parts of an aqueous cake Pigment Red 122. Thus a magenta toner 6 was prepared. The haze factor of a thin layer of the yellow toner 6 having a weight of 8 g/m<sup>2</sup> was 16 %, and the melt viscosity of the toner was 89 mpas · sec at 140 °C.

**[0063]**

**[Carrier manufacturing example 1]**

The following components were mixed with a homomixer for 30 minutes to prepare a cover layer coating liquid.

Silicone resin solution	100
(KR50 from Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)	
Carbon black	3
(BP2000 from Cabot Corp.)	
Toluene	100

The cover layer coating liquid was coated on the surface of 1000 parts of a spherical ferrite powder having an average particle diameter of 50 µm, using a fluidized bed type coating apparatus. Thus, a carrier A was prepared.

**[0064]**

**[Example 1 to 4]**

Five (5) parts of each of the color toners prepared in Toner manufacturing examples 1 to 4 were mixed with 95 parts of carrier A to prepare four color developers. Y (yellow), M (magenta), C (cyan), R (red), G (green) and B (blue) color images were formed

using a machine IBM 3170. The colors of the color images were measured and the results are shown in Fig. 1. With respect to the R and G color images, the magenta or cyan color image was formed on the yellow toner layer, i.e., the first layer.

**[0065]**

[Comparative example 1]

The procedures for preparation and color measurements of the color toners in Example 1 were repeated except that the red and green images were formed while the yellow toner layer was formed as a second layer. The result is shown in Fig. 1.

**[0066]**

[Comparative example 2]

Five (5) parts of each of the black and cyan color toners prepared in Toner manufacturing example 1 and the yellow and magenta toner prepared in Toner manufacturing example 5 were mixed with 95 parts of carrier A to prepare developers. Y, M, C, R, G and B color images were produced using a machine IBM 3170 and the colors of the images were measured. The result is shown in Fig. 1.

**[0067]**

[Comparative example 3]

Five (5) parts of each of the black and cyan color toners prepared in Toner manufacturing example 2 and the yellow and magenta toners prepared in Toner manufacturing example 2 were mixed with 95 parts of carrier A to prepare developers. Y, M,



C, R, G and B color images were produced using a machine IBM 3170 and the colors of the images were measured. The result is shown in Fig. 1.

**【0068】**

Further, the resultant images were exposed to sunlight for 15 days. As a result, the yellow and magenta images prepared in Comparative example 2, and the yellow image prepared in Comparative example 3 were faded. In addition, the color tones of the green and blue images prepared in Comparative example 2 and the green image prepared in Comparative example 3 changed.

**【0069】**

**【Effect of the invention】**

As the above detailed and specific explanation clarifies, the multi-color imaging forming method of Claim 1 using a non-contact heat fixing method is such that a first color toner layer of multi-color toner layers formed on an image bearing member and being just before fixed is a yellow color toner layer; each toner to be used comprises a binder resin and a pigment; a yellow color toner comprises a benzimidazolone pigment; a cyan color toner comprises  $\beta$  copper phthalocyanine; a magenta color toner image comprises Naphthol Carmine F6B or a combination of Naphthol Carmine F6B and Naphthol Carmine FBB. By using such a combination of the pigments and forming the yellow toner layer as the first layer of the multi-color layers formed on the image bearing member and being just before fixed, images having good color

reproducibility, particularly well-balanced red and blue images can be obtained. In addition, a multi-color image forming method by which images having good stability can be formed, and particularly images which do not change even when exposed to light can be formed is provided.

The multi-color imaging forming method of Claim 2 using a non-contact heat fixing method is a multi-color image forming method, in which each toner image has a haze factor not greater than 20% when the color toner image forms a thin toner layer of  $8 \text{ g/m}^2$  in the multi-color image forming method of Claim 1. Thereby the color reproducibility can be further enhanced.

The multi-color imaging forming method of Claim 3 using a non-contact heat fixing method is a multi-color image forming method, in which each toner has a melt viscosity not greater than  $120 \text{ mpas} \cdot \text{sec}$  at  $140^\circ \text{C}$  in the multi-color image forming method of Claim 1. Thereby the toners melt and mix with each other, resulting in formation of a uniform mixture in fixing process. Thereby the color reproducibility can be further enhanced.

The multi-color imaging forming method of Claim 4 using a non-contact heat fixing method is a multi-color image forming method, in which the binder resin of each toner includes a polyol resin having a polyoxyalkylene moiety in a main chain thereof, wherein the polyol resin synthesized by reacting at least a) an epoxy resin, b) a dihydric phenol, and c) either an adduct of a dihydric phenol with an alkylene oxide or a glycidyl ether of an

adduct of a dihydric phenol with an alkylene oxide in the multi-color image forming method of Claim 1. Thereby the color reproducibility can be further enhanced.

The multi-color imaging forming method of Claim 5 using a non-contact heat fixing method is a multi-color image forming method, in which each toner includes an aromatic hydroxycarboxylic acid metal salt having the above-mentioned formula (1) in the multi-color image forming method of Claim 1. Thereby each of the above-mentioned color toners can have good chargeability.

In the multi-color imaging forming method of Claim 6 using a non-contact heat fixing method, zinc is specified as the metal element of the aromatic hydroxycarboxylic acid metal salt recited in the multi-color forming method of Claim 5. Not only good chargeability of the toner but also good color tone can be obtained by the multi-color image forming method.

The toner for the multi-color image forming method of Claim 7 is a toner for use in the multi-color image forming methods using a non-contact heat fixing method according to Claims 1 to 6. Thereby images having good color reproducibility and a wide range of color reproduction can be formed, and particularly well-balanced red and blue images can be reproduced. In addition, images having good stability can be formed, and particularly images which do not change even when exposed to light can be formed

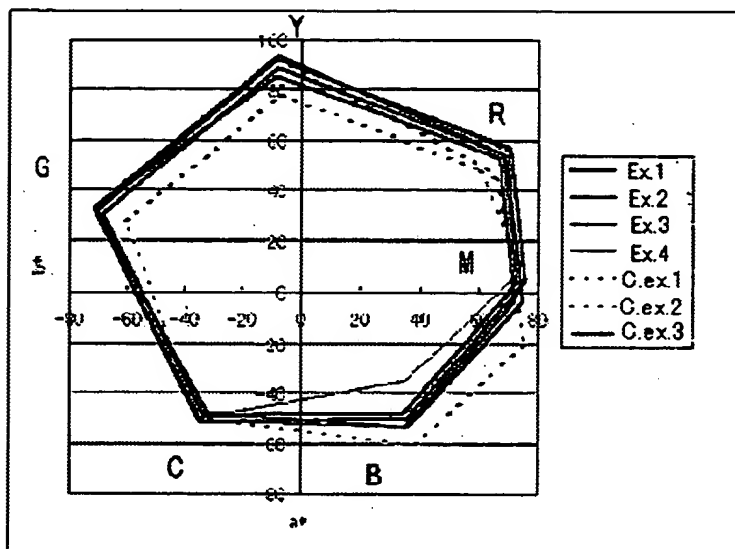
**[Brief Description of the Drawings]**

**[Fig. 1]**

A chromaticity diagram of the color toners of Examples and Comparative examples of the present invention.

【Name of Document】 Drawing

【Fig. 1】



【Name of Document】 Abstract

【Abstract】

【Subject】 To provide a multi-color image forming method and a toner therefor, by which images having good color reproducibility and a wide range of color reproduction can be formed, and particularly well-balanced red and blue images can be reproduced even in an image forming method using a non-contact fixing method, and to provide a multi-color image forming method and toners therefor, by which images having good stability can be formed, and particularly images which do not change even when exposed to light can be formed.

... ..

[Solution] A multi-color image forming method using a non-contact heat fixing method, characterized in that a first color toner layer of multi-color toner layers formed on an image bearing member and being just before fixed is a yellow color toner layer; each toner to be used comprises a binder resin and a pigment; a yellow color toner comprises a benzimidazolone pigment; a cyan color toner comprises  $\beta$  copper phthalocyanine; a magenta color toner image comprises Naphthol Carmine F6B or a combination of Naphthol Carmine F6B and Naphthol Carmine FBB.

[Selected figure] Fig. 1



620010830001312102

attached #9

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-312102

(P2001-312102A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.09)

(51) Int. Cl.

G08G

9/09

9/087

9/087

15/01

識別記号

F I

G08G 15/01

9/08

マークシート (参考)

J 2H005

K 2H030

861

321

333

特許請求 未請求 請求項の数? OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特開2000-133980(P2000.5.2)

(1980)

(22) 出願日

平成12年5月2日 (2000.5.2)

(71) 出願人 000008747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 近藤 富美雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 倉本 信一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 100105681

弁護士 武井 秀彦

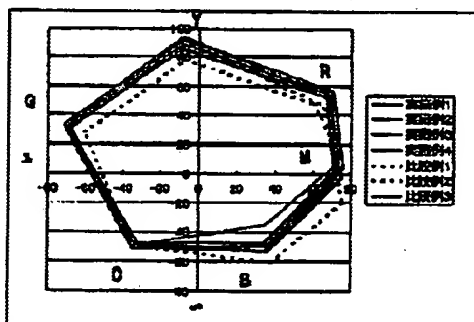
最終頁に続く

(54) 発明の名称 多色画像形成方法及びそれに用いられるトナー

(57) 要約

【課題】非接触加熱定着方式を用いる画像形成方法においても、全体の色再現性が良好で、色再現範囲が広く、特に赤領域と青紫領域をバランスよく再現する多色画像形成方法及びそれに用いられるトナーを提供すること、さらにまた形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像の変化がない多色画像形成方法及びそれに用いられるトナーを提供すること。

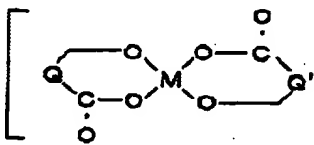
【解決手段】非接触加熱定着方式を用いる多色画像形成方法において、定着直前の像保持体上の多色層の内、第一層がイエロートナーであり、かつ使用される各トナーが少なくとも結着樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系の顔料を含有し、シアントナーがβ紫フタロシアニン含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミンF6Bもしくはナフトールカーミンド6BとナフトールカーミンFBBとを含有することを特徴とする多色画像形成方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非接触加熱定着方式を用いる多色画像形成方法において、定着直前の被写体上の多色層の内、第一層がイエロートナーであり、第二層がシアントナーが少なくとも結晶性樹脂と顔料からなるイエロートナーがベンズイミダゾロン系の顔料を含有するシアントナーがβ銅フタロシアニン含有し、第三層がナフトールカーミンF6もしくはナフトールカーミンF8RとナフトールカーミンF8Bとを含有することを特徴とする多色画像形成方法。

【請求項2】 各トナーが8g/m<sup>2</sup>のトナー層を形成したときに、ヘイズ度が20%以下であることを特徴とする請求項1に記載の多色画像形成方法。



(ここで、Q及びQ'はアルキル基及び/またはアラール基で置換されてもよい芳香族オキシカルボン酸残基を、Xは対イオンを示し、Mは金属元素を示す。)

【請求項6】 金属元素が亜鉛であることを特徴とする請求項5に記載の多色画像形成方法。

【請求項7】 前記多色画像形成方法に使用されることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1に記載の多色画像形成方法用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オープン等の非接触加熱定着方式によってイエロー、マゼンタ、シアントナーを定着させる電子写真式多色画像形成方法及びそれに使用されるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 上記多色画像形成方法に使用されるカラートナーとして、特開平9-171268号公報には、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがローダミン6Gのキサンテンシリコポリブデン塩、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有することを特徴とする組み合わせが、また特開平9-171269号公報には、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがモノアゾリトルルビン、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせが開示されている。さらに特開平2-66562号公報、特開平3-107869号公報には、マゼンタ色材としてキナクリドン系顔料を使用する例が開示されている。

【0003】 しかし、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがローダミン6Gのキサンテンシリコポリブデン塩、イエロートナーがベンジジン系顔料、

【請求項3】 各トナーの140℃での熔融粘度が120mPa・s以下であることを特徴とする請求項1に記載の多色画像形成方法。

【請求項4】 各トナーの結着樹脂が、少なくとも、a) エポキシ樹脂、b) 2価フェノール、およびc) 2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の多色画像形成方法。

10 【請求項5】 各トナーが、下記一般式(1)で示される芳香族にドロキシカルボン酸残基を含有することを特徴とする請求項1に記載の多色画像形成方法。

【化1】

... (1)

黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせやシアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがモノアゾリトルルビン、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせでは、赤の再現性は良好なものの青紫領域での再現性が必ずしもよくなく、また、マゼンタトナーにキナクリドン顔料を用いた場合は、青紫領域での再現性は極めて良好なものの、赤の再現性が必ずしもよくないなどの問題があった。さらに、イエロートナーにおいてベンジジン系顔料として色調や透明性がよいことから、しばしばPigment Yellow 17が使用されるが、耐光性、特に太陽光暴露には必ずしも強くなく、長期暴露により緑色が冴えなくなるなどの色変化が観察されている。

【0004】 上述のように従来のカラートナーによる画像形成においては、全体にバランスのとれた再現性のよいトナー像を得ることは難しく、特に赤領域と青領域をバランスよく再現することはできなかった。これらは、定着ローラ方式に比べて、オープン等の非接触加熱定着方式で、より顕著にその傾向が現れた。また、光による色変化も問題であった。

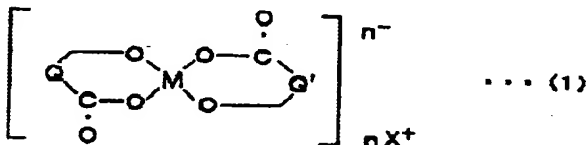
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術に鑑みてなされたもので、非接触加熱定着方式を用いる画像形成方法においても、全体の色再現性が良好で、色再現範囲が広く、特に赤領域と青紫領域をバランスよく再現する多色画像形成方法とそれに用いられるトナーを提供すること、さらにまた形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像の変化がない多色画像形成方法とそれに用いられるトナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】  
「非接触加熱定着方式を用いる  
て、定着直前の像保持体上の多色  
エレクトーンであり、かつ使用される  
も結着樹脂と顔料からなり、イエロー  
ミグダゾン系顔料を含有し、シアン  
シロリアニン含有、マゼンタトナーが  
ミンF6Bもしくはナフトールカー  
ルカーミンFBBとを含有することを特  
徴とする多色画像形成方法」、(2)「各トナーが8μm以下のトナ  
ー層を形成したときに、ヘイズ度が20%以下である  
ことを特徴とする前記解(1)項に記載の多色画像形成  
方法」、(3)「各トナーの140℃での溶解粘度が

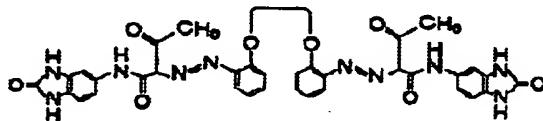
20 mPa・sec以下であることを特徴とする前記第(1)項に記載の多色画像形成用方法」、(4)「各トナーの結着樹脂が、少なくとも、a) エポキシ樹脂、b) 2価フェノール、およびc) 2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物あるいはそのグリンジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂であることを特徴とする前記第(1)項に記載の多色画像形成方法」、(5)「各トナーが下記一般式(1)で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸塩基を含有することを特徴とする前記第(1)項に記載の多色画像形成方法、

**【化2】**



【0009】以下に本発明を詳細に説明する。本発明によれば、定着ローラ方式であれば、各トナーが少なくとも結着樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系の顔料を含有し、シアントナーがβ銅フタロシアニンを含む、マゼンタトナーがナフトールカルミンF6BもしくはナフトールカルミンF6Rとナフト

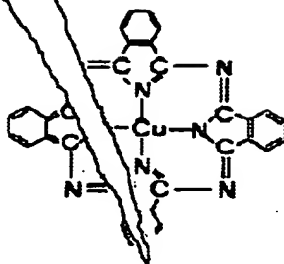
**[化3]**



• • • (2)

【化4】



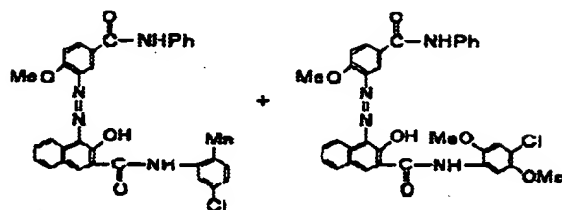


... (3)

ナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンFBBは、各々下記一般式(4)(混合物)、一般式(5)でそれぞれ示される。

【0013】

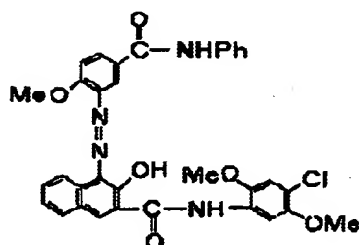
【化5】



... (4)

【0014】

【化6】



... (5)

ここで、ナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンFBBの比率は100/0から40/60の間が好ましい。ナフトールカーミンFBBの比率が多くなると、青紫領域の色再現性が悪化する。ブラックトナーに関しては、カーボンブラックを顔料として用いることが好適である。

【0015】得られたトナーは、平滑な表面を持つ薄層に加工したときにヘイズ度が低いことが色再現性を高める上で好ましい。本発明のトナーの組合せにおいては、各々のトナーを8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層に加工したときのヘイズ度が20%以下であることが好ましく、さらには15%以下が好ましいことがわかった。ここで、トナー薄層はトナーをTHFに溶解させ、ワイヤーバーでポリエステルフィルム上に塗工、乾燥させて得た。またヘイズ度の測定はスガ試験機株式会社製直読式ヘイズコンビューターを用いた。ヘイズ度を小さくするには、顔料

40

をあらかじめ高濃度で分散させる、いわゆるマスターバッチを作成することにより得ることができる。マスターバッチの作成方法としては顔料の含水ケーキをフラッシュャーで混合する、いわゆるフラッシング法や顔料を高濃度で2本ロールミルや3本ロールミルで混練する方法がある。

【0016】また、色再現性を高める上では、定着時に各々のトナーが融解してお互いに均一に混ざり合うことが肝要で、トナーの熔融粘度特性も大きく影響を与える。本発明のトナーの組合せにおいては、トナーの140℃での熔融粘度が120mPa・s以下であることが好ましい。ここで、トナーの熔融粘度は、高粘度フローテスター(CFT-500:島津製作所製)を用い、グイスの細孔の径1mm、加圧20Kg/cm<sup>2</sup>の条件で定温法で測定した。

【0017】ここで、本発明に用いられるトナーは、製

50

法や顔料以外の材料に関し、公知のものが使用可能である。結着樹脂としては、ポリブテン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエスチル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

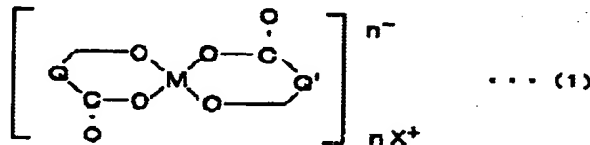
【0018】さらに、色再現性を高める上では、少なくとも、a) エポキシ樹脂、b) 2価フェノール、およびc) 2価フェノールのアルキレンオキシド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂を

結着樹脂として用いることが好適である。ここで、エポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを反応させて得られたものであり、2価フェノールはビスフェノールAやビスフェノールFが挙げられる。また、2価フェノールのアルキレンオキシド付加物あるいはそのグリシジルエーテルはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた生成物をエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジルエーテルにしてもよい。また、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、p-クミルフェノール等の1価フェノールを反応させてもよい。

【0019】本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤などが挙げられるが、下記一般式(1)で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩が好適である。さらに、色調や帯電特性の点から芳香族ヒドロキシカルボン酸亜鉛塩がもっとも好適である。

【0020】

【化7】

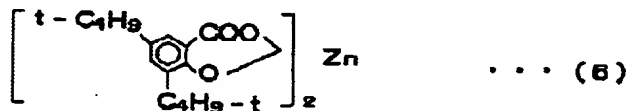


(ここで、Q及びQ'はアルキル基及び/またはアラルキル基で置換されてもよい芳香族オキシカルボン酸残基を、Xは対イオンを示し、Mは金属元素を示す。)

具体例を下記一般式(6)、(7)に示す

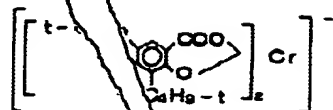
【0021】

【化8】



【0022】

【化9】



本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一般的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2~5重量部の範囲がよい。0.1重量部未満では、トナーの負帯電が不足し実用的でない。10重量部を超える場合にはトナーの荷電性が大きすぎ、キャリアとの静電的吸引力の増大のため、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。また、請求項1に示される荷電制御剤は、必要に応じて複数の荷電制御剤と併用してもよい。

【0023】またその他の添加剤として例えばコロイド状シリカ、疎水性シリカ、脂肪族金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錳、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマー等を含含有してもよい。特に好適な添加剤としては、疎水化されたシリカ、チタニア、アルミナ微粒子が挙げられる。シリカ微粒子としては、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HVK21（以上、クラリアント社製）やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（以上、日本アエロジル社製）がある。また、チタニア微粒子としては、P-25（日本アエロジル社製）やSTT-30、STT-65C-S（以上、チタン工業社製）、TAF-140（富士チタン工業社製）、MT-150W、MT-500B、MT-600B（以上、テイカ社製）などがある。特に疎水化処理された酸化チタン微粒子

子としては、T-806（日本アエロジル社製）やSTT-30A、STT-65S-S（以上、チタン工業社製）、TAF-500T、TAF-1500T（以上、富士チタン工業社製）、MT-100S、MT-100T（以上、テイカ社製）、IT-S（石原産業社製）などがある。疎水化処理されたシリカ微粒子、チタニア微粒子及びアルミナ微粒子を得るためには、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクタメチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤やシリコンオイルで処理しても得ることができる。

【0024】本発明においてはトナー単独で現像剤となし、静電潜像を顕像化する、いわゆる一成分現像法で現像してもよいし、トナーとキャリアを混合してなる二成分現像剤を用いて静電潜像を顕像化する二成分現像法で現像してもよい。二成分現像法で使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、従来と同様である。なおこれらキャリアは樹脂を被覆したものでもよい。この場合使用される樹脂は、ポリ昇化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリアン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、シリコン樹脂等である。いずれにしてもトナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対し、トナー0.5~6.0重量部程度が適当である。

【0025】

【実施例】以下に本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部数はすべて重量部である。

【0026】

【トナー製造例1】

（ブラックトナー）

水

1200部

フタロシアニングリーン含水ケーキ（固形分30%）

200部

カーボンブラック（MA60 三菱化学社製）

540部

をフラッシュでよく撹拌する。ここに、ポリエステル樹脂（酸価：3、水酸基価：25、Mn：45000、Mw/Mn：4.0、Tg：60℃）1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加

え、さらに1時間混練、水とキシレンを除去後圧延冷却し、バルベライザーで粉砕、マスターバッチ原料を得た。

【0027】

ポリエステル樹脂

100部

（酸価：3、水酸基価：25、Mn：45000、

Mw/Mn：4.0、Tg：60℃）

マスターバッチ

5部

一般式(6)の化合物

4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練

し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ（H2000、クラリアントジャパン製）を

0.5wt%添加し、ミキサーで混合、ブラックトナー1を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー層を形成したときのヘイズ度は16%、トナーの140℃での熔融粘度は96mPas・secであった。

[0028]

(イエロートナー)

水

600部

一般式(2)の顔料の含水ケーキ(固形分50%)

1200部

をフラッシュャーでよく撹拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価:3、水酸基価:25、Mn:45000、Mw/Mn:4.0、Tg:60℃)1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加

えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後圧延冷却し、バルベライザーで粉砕、さらに3本ロールで2パスし、マスターバッチ顔料を得た。

[0029]

ポリエステル樹脂

100部

(酸価:3、水酸基価:25、Mn:45000

Mw/Mn:4.0、Tg:60℃)

上記マスターバッチ

5部

一般式(6)の化合物

4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、イエロートナー1を

得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー層を形成したときのヘイズ度は17%、トナーの140℃での熔融粘度は98mPas・secであった。

[0030]

(マゼンタトナー)

水

600部

一般式(4)の顔料の含水ケーキ(固形分50%)

1200部

をフラッシュャーでよく撹拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価:3、水酸基価:25、Mn:45000、Mw/Mn:4.0、Tg:60℃)1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加

えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後圧延冷却し、バルベライザーで粉砕、さらに3本ロールミルで2パスしマスターバッチ顔料を得た。

[0031]

ポリエステル樹脂

100部

(酸価:3、水酸基価:25、

Mn:45000、Mw/Mn:4.0、Tg:60℃)

上記マスターバッチ

5部

一般式(6)の化合物

4部

[0032]上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、マゼン

タトナー1を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー層を形成したときのヘイズ度は18%、トナーの140℃での熔融粘度は17mPas・secであった。

[0033]

水

600部

一般式(3)の顔料の含水ケーキ(固形分50%)

1200部

をフラッシュャーでよく撹拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価:3、水酸基価:25、Mn:45000、Mw/Mn:4.0、Tg:60℃)1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を

加え、さらに1時間混練、水とキシレンを除去後圧延冷却し、バルベライザーで粉砕、さらに3本ロールミルで2パスしマスターバッチ顔料を得た。

[0034]

ポリエステル樹脂

100部

(酸価:3、水酸基価:25、Mn:45000、

Mw/Mn:4.0、Tg:60℃)

上記マスターバッチ

3部

一般式(6)の化合物

4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、

体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、シアントナー1を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^3$ にトナー薄層を形成したときの

ヘイズ度は15%、トナーの $140^\circ\text{C}$ での熔融粘度は $34\text{mPas}\cdot\text{sec}$ であった。

[0035]

【トナー製造例1】

(ブラックトナー)

カーボンブラック(MA60 三菱化学社製)

800部

ポリオール樹脂

1200部

( $M_n$ :3800,  $M_w/M_n$ :4.2,  $T_g$ : $60^\circ\text{C}$ )

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延10を得た。

延冷却し、バルベライザーで粉碎、マスターバッチ顔料

[0036]

ポリオール樹脂

100部

( $M_n$ :3800,  $M_w/M_n$ :4.2,  $T_g$ : $60^\circ\text{C}$ )

上記マスターバッチ

6部

一般式(7)の化合物

3部

【0037】上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。

クトナー2を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^3$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は14%、トナーの $140^\circ\text{C}$ での熔融粘度は $88\text{mPas}\cdot\text{sec}$ であった。

[0038]

さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加しミキサーで混合、ブラック 20

(イエロートナー)

一般式(2)の顔料

800部

ポリオール樹脂

1200部

( $M_n$ :3800,  $M_w/M_n$ :4.2,  $T_g$ : $60^\circ\text{C}$ )

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延冷却し、バルベライザーで粉碎、マスターバッチ顔料

を得た。

[0039]

ポリオール樹脂

100部

( $M_n$ :3800,  $M_w/M_n$ :4.2,  $T_g$ : $60^\circ\text{C}$ )

上記マスターバッチ

6部

一般式(7)の化合物

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、イエロートナー2を

得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^3$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は15%、トナーの $140^\circ\text{C}$ での熔融粘度は $91\text{mPas}\cdot\text{sec}$ であった。

[0040]

(マゼンタトナー)

一般式(4)の顔料

400部

一般式(5)の顔料

400部

ポリオール樹脂

1200部

( $M_n$ :3800,  $M_w/M_n$ :4.2,  $T_g$ : $60^\circ\text{C}$ )

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延冷却し、バルベライザーで粉碎、マスターバッチ顔料

を得た。

[0041]

ポリオール樹脂

100部

( $M_n$ :3800,  $M_w/M_n$ :4.2,  $T_g$ : $60^\circ\text{C}$ )

上記マスターバッチ

6部

一般式(7)の化合物

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.50

5wt%添加し、ミキサーで混合、マゼンタトナー2を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^3$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は14%、トナーの $140^\circ\text{C}$ での熔融粘度は $88\text{mPas}/\text{sec}$ であった。

【0042】

(シアノ (一))

一般式 (一) の顔料

ポリオール樹脂

(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, T<sub>g</sub>; 60℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧

延冷却し、バルベライザーで粉碎、マスターバッチ顔料

を得た。

【0043】

ポリオール樹脂

(Mn; 3800, Mw/Mn; 4.2, T<sub>g</sub>; 60℃)

上記マスターバッチ

一般式 (7) の化合物

【0044】上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶解混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ (H2000、クラリアントジャパン製) を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、シアノ

トナー2を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー層を形成したときのヘイズ度は12%、トナーの140℃での溶解粘度は87mPas・secであった。

【0045】

【トナー製造例3】

(ブラックトナー)

カーボンブラック (MA60 三菱化学社製)

ポリオール樹脂

(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, T<sub>g</sub>; 63℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延冷却し、バルベライザーで粉碎、マスターバッチ顔料

を得た。

【0046】

ポリオール樹脂

(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, T<sub>g</sub>; 63℃)

上記マスターバッチ

一般式 (7) の化合物

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶解混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ (H2000、クラリアントジャパン製) を0.5wt%添加しミキサーで混合、ブラックトナー3

を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー層を形成したときのヘイズ度は19%、トナーの140℃での溶解粘度は125mPas・secであった。

【0047】

(イエロートナー)

一般式 (2) の顔料

ポリオール樹脂

(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, T<sub>g</sub>; 63℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延冷却し、バルベライザーで粉碎、マスターバッチ顔料

を得た。

【0048】

ポリオール樹脂

(Mn; 5600, Mw/Mn; 5.8, T<sub>g</sub>; 63℃)

上記マスターバッチ

一般式 (7) の化合物

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶解混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ (H2000、クラリアントジャパン製) を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、イエロートナー3を

得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー層を形成したときのヘイズ度は19%、トナーの140℃での溶解粘度は121mPas・secであった。

【0049】

(マゼンタトナー)

一般式 (4) の顔料

一般式 (5) の顔料

800部

1200部

100部

5部

4部

800部

1200部

100部

6部

3部

800部

1200部

100部

6部

3部

400部

400部

18

ポリオール樹脂  
(Mn: 5600, Mw/Mn: 5.8, Tg: 63℃) 1200部  
これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料 [0050]

ポリオール樹脂 100部

(Mn: 5600, Mw/Mn: 5.8, Tg: 63℃)

上記マスターバッチ 6部

一般式(7)の化合物 3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、マゼンタトナー3を [0051]

(シアントナー)

一般式(3)の顔料 800部

ポリオール樹脂 1200部

(Mn: 5600, Mw/Mn: 5.8, Tg: 63℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料 [0052]

ポリオール樹脂 100部

(Mn: 5600, Mw/Mn: 5.8, Tg: 63℃)

上記マスターバッチ 5部

一般式(7)の化合物 4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、シアントナー3を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は16%、トナーの140℃での溶融粘度は122mPa·secであった。 [0053]

[トナー製造例4]

(ブラックトナー)

カーボンブラック(MA60 三菱化学社製) 800部

ポリオール樹脂 1200部

(Mn: 3800, Mw/Mn: 4.2, Tg: 60℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル2パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料 [0054]

ポリオール樹脂 100部

(Mn: 3800, Mw/Mn: 4.2, Tg: 60℃)

上記マスターバッチ 6部

一般式(7)の化合物 3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加しミキサーで混合、ブラックトナー4を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は21%、トナーの140℃での溶融粘度は88mPa·secであった。 [0055]

(イエロートナー)

一般式(2)の顔料 800部

ポリオール樹脂 1200部

(Mn: 3800, Mw/Mn: 4.2, Tg: 60℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル2パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料 [0056]

20

100部

ポリオール樹脂

(Mn: 3800, Mw/Mn: 4.2, Tg: 60℃)

上記マスターバッチ

一般式(7)の化合物

6部

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、イエロートナー4を

得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は23%、トナーの140℃での熔融粘度は91mPas・secであった。

[0057]

(マゼンタトナー)

一般式(4)の顔料

600部

一般式(5)の顔料

200部

ポリオール樹脂

(Mn: 3800, Mw/Mn: 4.2, Tg: 60℃)

1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル2パス混練後圧延冷却し、パールライザーで粉砕、マスターバッチ顔料

を得た。

[0058]

ポリオール樹脂

100部

(Mn: 3800, Mw/Mn: 4.2, Tg: 60℃)

上記マスターバッチ

6部

一般式(7)の化合物

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、マゼンタトナー4を

得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は22%、トナーの140℃での熔融粘度は89mPas・secであった。

[0059]

(シアントナー)

一般式(3)の顔料

800部

ポリオール樹脂

1200部

(Mn: 3800, Mw/Mn: 4.2, Tg: 60℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル2パス混練後圧延冷却し、パールライザーで粉砕、マスターバッチ顔料

を得た。

[0060]

ポリオール樹脂

100部

(Mn: 3800, Mw/Mn: 4.2, Tg: 60℃)

上記マスターバッチ

5部

一般式(7)の化合物

4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、シアントナー4を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は19%、トナーの140℃での熔融粘度は87mPas・secであった。

[0061] [トナー製造例5] イエロー顔料を「Pigment Yellow 17 含水ケーキ(固形分50%) 1200部」とした以外はトナー製造例1と同様に作製し、イエロートナー5を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は13%、トナーの140℃での熔融粘度は96mPas・secであった。また、マゼンタ顔料を「Pigment R 50

ed 57 含水ケーキ(固形分50%) 1200部」とした以外はトナー製造例1と同様に作成し、マゼンタトナー5を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は16%、トナーの140℃での熔融粘度は98mPas・secであった。

[0062] [トナー製造例6] イエロー顔料を「Pigment Yellow 17 600部」とした以外はトナー製造例2と同様に作成し、イエロートナー6を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は12%、トナーの140℃での熔融粘度は84mPas・secであった。マゼンタ顔料を「Pigment Red 122 600部」とした以外はトナー製造例2と同様に作成し、マゼンタトナー6を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は16%、トナーの140℃での熔融粘度は



89mPas・secであつ

[0063]

【キャリア製造例1】

シリコン 溶解液 (信越化学社製、KR50)

カーボンブラック (キャボット社製、BP2000)

トルエン

100部

3部

100部

上記処方をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調整した。この被覆層形成液を平均粒径 $50\mu\text{m}$ の球状フェライト1000部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成したキャリアAを得た。

【0064】【実施例1〜4】トナー製造例1〜4の各々のトナー5部をキャリアA95部と混合して現像剤を作成、IBM3170機にて、Y (イエロー)、M (マゼンタ)、C (シアン)、R (レッド)、G (グリーン)、B (ブルー)の各画像を出し測色をした。その結果を図1に示す。RG画像はイエロートナーを第一層として、その上にマゼンタトナー、シアントナーをのせた。

【0065】【比較例1】RG画像の第2層をイエロートナーにする以外は、実施例1と同様にして測色した。その結果を図1に示す。

【0066】【比較例2】トナー製造例1の黒及びシアントナー、トナー製造例5のイエロートナー、マゼンタトナー各々5部をキャリアA95部と混合して現像剤を作成、IBM3170機にて、Y、M、C、R、G、Bの各画像を出し測色をした。結果を図1に示す。

【0067】【比較例3】トナー製造例2の黒及びシアントナー、トナー製造例6のイエロートナー、マゼンタトナー各々5部をキャリアA95部と混合して現像剤を作成、IBM3170機にて、Y、M、C、R、G、Bの各画像を出し測色をした。結果を図1に示す。

【0068】さらに、得られた画像を実質15日間の太陽曝露を行なったところ、比較例2のイエロー、マゼンタ及び比較例3のイエローに褪色が観察された。また、比較例2の緑、青、比較例3の緑に変色が観察された。

【0069】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明の請求項1の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、定着直前の像保持体上の多色層の内、第一層がイエロートナーであり、かつ使用される各トナーが少なくとも結着樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系の顔料を含有し、シアントナーがβ銅フタロシアニン含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミンF6BもしくはナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンF6Bとを含有する多色画像形成方法であり、このような顔料の組合わせに加えて、定着直前の像保持体上の多色層の内、第一層をイエロートナーにすることにより、良好な色再現性が得られ、特に赤領域と青領域をバランスよく再現でき、さら

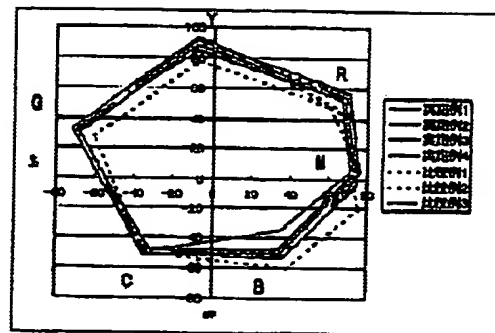
にまた形成形成された画像の安定性、特に光に曝露しても画像変化がない多色画像形成方法を得ることができる。また、請求項2の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項1の多色画像形成方法において、各

トナーが $8\text{g}/\text{m}^3$ のトナー層を形成したときに、ヘイズ度が20%以下である多色画像形成方法であり、これにより、色再現性をさらに高めることができる。また、請求項3の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項1の多色画像形成方法において、各トナーの $140^\circ\text{C}$ での熔融粘度が $120\text{mPas}\cdot\text{sec}$ 以下である多色画像形成方法であり、これによれば定着時に各々のトナーが融解して互いに均一に混ざり合うことができ、色再現性をさらに高めることができる。さらに、請求項4の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項1の多色画像形成方法において、各トナーの結着樹脂が、少なくとも、a) エポキシ樹脂、b) 2価フェノール、およびc) 2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂である多色画像形成方法であり、これによれば色再現性をさらに高めることができる。さらにまた、請求項5の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項1の多色画像形成方法において、各トナーが前記一般式(1)で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩を含有する多色画像形成方法であり、これによれば上記各トナーの帯電特性を良好に保持することができる。そしてまた、請求項6の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項5に記載の多色画像形成方法における芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩の金属元素を珪酸に特定するもので、これによれば帯電特性のみでなく色調の点においても良好な多色画像形成方法を得ることができる。さらにまた、請求項7の多色画像形成方法用トナーは、請求項1〜請求項6記載の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法に使用される多色画像形成方法用トナーであり、これにより全体の色再現性が良好で、色再現範囲が広く、特に赤領域と青領域をバランスよく再現することができ、さらには、形成された画像の安定性、特に光に曝露しても画像の変化がない画像を得ることができるという極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における実施例及び比較例で得たカラートナーの色度図である。

【圖 1】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

**識別記号**

**FI**

G O 3 G 9/08

テーマコード (参考)

**3 4 6**

(72) 猪明者 杉浦 秀樹

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リユ一内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 CA07 CA16

CA21 CA22 CA25 DA02 DA04

EA03 EA10

2H030 AD01 AD04